

甲基瓜环及其配合物的合成、表征与性质研究

陈文建

指导教师

龙腊生教授

郑兰荪院士

厦门大学

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520100153650

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

甲基瓜环及其配合物的合成、表征与性质研究

Syntheses, Characterizations and Properties of  
Methyl-Cucurbit[n]uril and Its Coordination Complexes

陈 文 建

指导教师姓名: 龙 腊 生 教 授

郑 兰 荪 院 士

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2013 年 6 月

论文答辩日期: 2013 年 6 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013 年 6 月



# **Syntheses, Characterizations and Properties of Methyl-Cucurbit[n]uril and Its Coordination Complexes**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy

By

Wen-Jian Chen

Supervised by

Prof. La-Sheng Long & Lan-Sun Zheng

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2013

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师的指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题(组)的研究成果，获得（ ）课题(组)经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

2013 年 06 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（     ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于     年     月     日解密，解密后适用上述授权。

（   √  ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定等到学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2013 年 06 月     日

厦门大学博士论文摘要库

# 目录

摘 要	I
Abstracts	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 瓜环合成的研究进展	2
1.2.1 普通瓜环的合成与分离	2
1.2.2 改性瓜环的合成与分离	5
1.3 瓜环的结构特征与基本性质	8
1.3.1 瓜环的结构特征	8
1.3.2 瓜环的部分性质	9
1.4 瓜环的超分子化学	10
1.4.1 分子识别	11
1.4.2 分子容器	12
1.4.3 可控分子开关	12
1.4.4 超分子组装与自组装	15
1.5 瓜环的应用	18
1.5.1 纳米反应器	18
1.5.2 构筑离子通道	20
1.5.3 构筑质子传导材料	21
1.5.4 在生物化学和药物化学方面的应用	22
1.5.5 在金属纳米颗粒合成上应用	23
1.5.6 在环境保护方面的潜在应用	25
1.5.7 在高分子材料合成中的应用	25
1.6 本论文选题背景与研究内容	27
参考文献	28
第二章 部分甲基取代瓜环的合成及分离工艺优化	38
2.1 对称四甲基六元瓜环(TMeQ[6])合成工艺的优化	38
2.1.1 实验部分	38
2.1.2 结果与讨论	42
2.2 间位六甲基六元瓜环(HMeQ[6])合成工艺的优化	45
2.2.1 实验部分	45
2.2.2 结果与讨论	47
2.3 本章小结	49
第三章 酚类有机小分子诱导下的甲基瓜环与碱金属离子配合物的合成与结构	50

3.1 基于 TMeQ[6]与碱金属离子的 2D MOFs 合成及其晶体结构分析 .....	51
3.1.1 实验部分 .....	51
3.1.2 结果与讨论 .....	55
3.1.3 本节小结 .....	68
3.2 基于 HMeQ[6]与碱金属离子的 0D 风扇型配合物合成及其晶体结构分析 .....	73
3.2.1 实验部分 .....	73
3.2.2 结果与讨论 .....	77
3.2.3 本节小结 .....	81
参考文献 .....	84
<b>第四章 基于 TMeQ[6]与稀土离子自组装的一维管状结构 .....</b>	<b>87</b>
4.1 基于 TMeQ[6]和 $\text{Ln}^{3+}$ 的管状配位聚合物的合成和结构分析 .....	88
4.1.1 实验部分 .....	88
4.1.2 结果与讨论 .....	92
4.1.3 本节小结 .....	95
4.2 单晶到单晶的转变 .....	100
4.2.1 实验部分 .....	100
4.2.2 结果与讨论 .....	103
4.2.3 本节小结 .....	108
4.3 基于 TMeQ[6]和 $\text{Ln}^{3+}$ 在羧酸类有机小分子诱导下的自组装超分子实体 .....	112
4.3.1 实验部分 .....	112
4.3.2 结果与讨论 .....	116
4.3.3 本节小结 .....	122
参考文献 .....	125
<b>第五章 基于六元瓜环的多核稀土簇合物的合成、结构与性质研究 .....</b>	<b>128</b>
5.1 三明治型四核稀土簇合物的合成、结构与性质研究 .....	129
5.1.1 实验部分 .....	129
5.1.2 结果与讨论 .....	133
5.1.3 本节小结 .....	154
5.2 基于三明治型四核稀土簇合物的 1D 配位聚合物的合成、结构与性质研究 .....	160
5.2.1 实验部分 .....	160
5.2.2 结果与讨论 .....	162
5.2.3 本节小结 .....	168
参考文献 .....	170
<b>第六章 基于 TMeQ[6] 组装的超分子配合物的合成、结构与电学性质研究 .....</b>	<b>177</b>
6.1 基于 TMeQ[6]与 1, 3-二氨基丙烷-N, N'-二乙酸超分子实体的合成与结构 .....	



分析 .....	178
6.1.1 实验部分 .....	178
6.1.2 结果与讨论 .....	180
6.1.3 本节小结 .....	191
<b>6.2 基于 TMeQ[6]与氨基乙酸超分子实体的合成、结构与电学性质研究</b> .....	193
6.2.1 实验部分 .....	193
6.2.2 结果与讨论 .....	196
6.2.3 本节小结 .....	210
<b>6.3 基于 TMeQ[6]与碱金属配位聚合物的一维超分子阴离子水链的合成、结构与电学性质</b> .....	213
6.3.1 实验部分 .....	213
6.3.2 结果与讨论 .....	215
6.3.3 本节小结 .....	224
参考文献 .....	226
<b>第七章 总结与展望</b> .....	228
7.1 总结 .....	228
7.2 展望 .....	231
<b>附录 在学期间发表的文章</b> .....	232
<b>致 谢</b> .....	233

厦门大学博硕士论文摘要库

## Table of Contents

<b>Abstracts in Chinese</b> .....	I
<b>Abstracts in English</b> .....	III
<b>Chapter I Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Preface</b> .....	1
<b>1.2 Introduction of the Synthesis of Cucurbituril</b> .....	2
1.2.1 Synthesis of Cucurbit[n]uril homologues .....	2
1.2.2 Synthesis of Cucurbit[n]uril derivatives .....	5
<b>1.3 Structure and Partial Properties of Cucurbit[n]uril</b> .....	8
1.3.1 Structure Parameters of Cucurbit[n]uril.....	8
1.3.2 Partial Properties of Cucurbit[n]uril .....	9
<b>1.4 Supramolecular chemistry of Cucurbit[n]uril</b> .....	10
1.4.1 Molecular Recognition .....	11
1.4.2 Molecular Container.....	12
1.4.3 Chemical Control—Molecular Switches .....	12
1.4.4 Supramolecular Assemble and Self-assemble .....	15
<b>1.5 The Applications of Cucurbituril</b> .....	18
1.5.1 Nano-Reactor.....	18
1.5.2 Ion Channels .....	20
1.5.3 The Applications in Proton Conductive Materials.....	21
1.5.4 The Applications in Biological and Pharmaceutical Chemistry.....	22
1.5.5 The Applications in Metallic nanoparticles.....	23
1.5.6 Potential Applications in Environmental Protection .....	25
1.5.7 The Applications in Polymer .....	25
<b>1.6 The Background and Research Contents</b> .....	27
<b>Reference</b> .....	28
<b>Chapter II The Optimization of the Method of Synthesis and Separation for Partial Methyl-Cucurbit[n]uril</b> .....	38
<b>2.1 The Optimization of the Method of Synthesis and Separation for for Symmetrical Tetramethylcucurbit[6]uril</b> .....	38
2.1.1 Experimental Section.....	38
2.1.2 Results and Discussion .....	42
<b>2.2 The Optimization of the Method of Synthesis and Separation for for Meta-Hexamethylcucurbit[6]uril</b> .....	45
2.2.1 Experimental Section.....	45
2.2.2 Results and Discussion .....	47
<b>2.3 Conclusion</b> .....	49
<b>Chapter III The Synthesis and Structure of Methylcucurbit[6]uril</b>	

**-Based Alkali Metal Complexes in the Presence of Aromatic Phenol****Organic Small Molecules as Inducers .....50****3.1 The Synthesis and Crystal Structure Analysis of TMeQ[6]-Based 2D Alkali Metal Complexes.....51**

3.1.1 Experimental Section .....51

3.1.2 Results and Discussion .....55

3.1.3 Conclusion.....68

**3.2 The Synthesis and Crystal Structure Analysis of HMeQ[6]-Based 0D Alkali Metal Complexes.....73**

3.2.1 Experimental Section .....73

3.2.2 Results and Discussion .....77

3.2.3 Conclusion.....81

**Reference .....84****Chapter IV Syntheses and Characterizations of Tubular****Coordination Polymer Formed by TMeQ[6] and Lanthanide.....87****4.1 The Synthesis and Crystal Structure Analysis of 1D Tubular Coordination Polymer Formed by TMeQ[6] and Lanthanide .....88**

4.1.1 Experimental Section .....88

4.1.2 Results and Discussion .....92

4.1.3 Conclusion.....95

**4.2 Single-crystal to Single-crystal Conversion .....100**

4.2.1 Experimental Section .....100

4.2.2 Results and Discussion .....103

4.2.3 Conclusion.....108

**4.3 The Supramolecular Self-assemble Entities Formed by TMeQ[6] and Lanthanide in the Presence of Organic Carboxylic Acid as Auxiliary Ligand .....112**

4.3.1 Experimental Section .....112

4.3.2 Results and Discussion .....116

4.3.3 Conclusion.....122

**Reference .....125****Chapter V Synthesis, Structure and Magnetic Properties of****SQ[6]-based Polynuclear Lanthanide Clusters .....128****5.1 Synthesis, Structure and Properties of Sandwich Type Cubane Quad-Core Rare-Earth Clusters.....129**

5.1.1 Experimental Section .....129

5.1.2 Results and Discussion .....133

5.1.3 Conclusion.....154

<b>5.2 Synthesis, Structure and Properties of 1D Coordination Polymer Formed by Sandwich Type Cubane Quad-Core Rare-Earth Clusters</b> .....	160
5.2.1 Experimental Section.....	160
5.2.2 Results and Discussion.....	162
5.2.3 Conclusion.....	168
<b>Reference</b> .....	170
<b>Chapter VI Synthesis, Structure and Electrical Properties of TMeQ[6]-Based Supramolecular Complexes</b> .....	177
<b>6.1 The Synthesis and Crystal Structure Analysis of Supramolecular Self-Assembled Entities Formed by TMeQ[6] and 1,3-Diaminopropane-N,N'-Diacetic Acid</b> .....	178
6.1.1 Experimental Section.....	178
6.1.2 Results and Discussion.....	180
6.1.3 Conclusion.....	191
<b>6.2 Synthesis, Structure and Electrical Properties of Supramolecular Self-assembled Entities Formed by TMeQ[6] and Glycin</b> .....	193
6.2.1 Experimental Section.....	193
6.2.2 Results and Discussion.....	196
6.2.3 Conclusion.....	210
<b>6.3 Synthesis, Structure and Electrical Properties of 1D Anion-Water Chain in Supramolecular Coordination Polymer Formed by TMeQ[6] and Alkali Metal</b> .....	213
6.3.1 Experimental Section.....	213
6.3.2 Results and Discussion.....	215
6.3.3 Conclusion.....	224
<b>Reference</b> .....	226
<b>Chapter VII Summary and Outlook</b> .....	228
<b>7.1 Summary</b> .....	228
<b>7.2 Outlook</b> .....	231
<b>Appendix</b> .....	232
<b>Acknowledgements</b> .....	233

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘 要

超分子化学或主客体化学是当今化学研究的一个热门领域。它研究的主要对象是有关两个或者两个以上化学物种通过分子间作用力缔合而形成具有更高复杂性的有组织实体。瓜环是超分子化学中继冠醚、环糊精、杯芳烃之后备受瞩目的一类新型笼状大环主体分子化合物。由于其特有的结构特性和广阔的应用前景,瓜环受到国内外相关学科科研工作者的关注,已逐渐成为超分子化学研究领域中的一个重要组成部分。然而,由于普通瓜环的溶解性和反应活性很差,所以极大的限制了对它的研究及应用,因此,改善瓜环的溶解性和反应活性已成为瓜环化学研究中的一个重要课题。

本论文在文献调研的基础上,首先就普通瓜环及其衍生物改性瓜环的合成、分离、结构特征及其一些物理化学性质,瓜环在超分子主客体化学研究,瓜环在应用方面的研究进行了综述。

其次,在本文第二章我们利用苕脲、苕脲二聚体和甲基环氧苕脲为原料合成分离得到了系列部分甲基取代瓜环。特别是我们优化了对称四甲基取代六元瓜环(TMeQ[6])的合成、分离工艺,使我们能够简单且快速的得到纯的TMeQ[6]。

第三章,在以芳香酚类有机小分子为诱导剂的条件下,利用水溶性的对称四甲基六元瓜环(TMeQ[6])、间位六甲基六元瓜环(HMeQ[6])及对称八甲基六元瓜环(OMeQ[6])与碱金属离子直接配位成功合成了基于甲基六元瓜环的配合物 16 个,并利用 X-射线单晶衍射表征了这些瓜环-金属-配合物。实验结果表明:芳香酚类有机小分子的引入对瓜环与碱金属离子配位方式产生巨大的影响。此外,无机阴离子,瓜环腰上的取代基数目和位置也会对瓜环与碱金属离子配位方式产生很大的影响

第四章,利用水溶性的对称四甲基六元瓜环(TMeQ[6])与稀土金属离子直接配位成功合成了基于 TMeQ[6]的配合物 23 个,并利用 X-射线单晶衍射表征了这些瓜环-金属-配合物。实验结果表明:利用弱配位能力的阴离子  $\text{ClO}_4^-$  成功的合成了 8 个基于 TMeQ[6]与稀土离子直接配位形成的一维管状结构的配位聚合物和 2 个基于 TMeQ[6]与稀土离子直接配位形成的一维螺旋管状配位聚合物,并且研究了这两种配位聚合物在母液中的单晶转变,转变过程得到了单晶衍射的证实。利用引入有机羧酸辅助配体,我们成功的合成了 9 个基于 TMeQ[6]与

稀土离子的自组装超分子实体,而且我们发现不同有机羧酸的引入将对 TMeQ[6] 与稀土离子的自组装产生很大的影响。

第五章,利用有机羧酸小分子 4-吡啶-3-吡唑-1H-乙酸为诱导剂,我们首次成功的合成了 11 个基于六元瓜环与稀土离子直接配位而形成的三明治型立方烷四核稀土簇合物,四核稀土簇合物的二聚体九核稀土簇合物及以四核稀土簇合物为组成单元的一维配位聚合物。此外,我们还进一步的研究了它们在磁学和光学等方面的性质。

第六章,我们成功的合成了 4 个基于 TMeQ[6]与 1,3-二氨基丙烷-N,N'-二乙酸( $\text{H}_2\text{TDA}$ )与 4 个基于 TMeQ[6]与氨基乙酸(Gly)在不同的无机酸作用下形成的 8 个均包覆阴离子水链、水带、水网的超分子自组装实体。此外,我们还成功合成了 3 个基于 TMeQ[6]与碱金属配位形成的均包覆阴离子水簇或水链的超分子自组装实体。其中,我们研究了一个包覆二维阴离子水网的超分子实体  $[(2\text{HGly})@\text{TMeQ}[6]]\cdot(\text{HSO}_4)_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_{10}$  的  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个晶轴方向的质子导电和一个包覆一维阴离子水链的超分子实体  $[\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3)_2(\text{TMeQ}[6])]\cdot 8(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3)\cdot(\text{SO}_4^{2-})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个晶轴方向的质子导电。通过测试导电性质来表征其质子传递行为。通过对变温阻抗谱和结构的分析,并结合对活化能的模拟计算和介电性质的测试分析质子传递的可能路径和产生导电各向异性的可能原因。

**关键词:** 瓜环; 瓜环-金属-配合物; 瓜环超分子配合物; 稀土; 磁性; 导电; 介电; 水簇



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库